Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über die Einwirkung von Salzsäure auf Benzol-azo-lutidin und Benzol-azo-4-lutidin-karbonsäure sowie über einige Schwefelderivate des Lutidins.

Auszug aus einer Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät der

Schles. Friedrich Wilhelms-Universität

zu Breslau

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht von

Gerhard Lobmayer.

Promotion: 21. März 1925.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schlesische Buchdruckerei Vater & Blumberg, Breslau 3, Siebenhufenerstr. 11.

Referent: Professor Dr. Heinrich Biltz.
Professor Dr. Ernst Koenigs.

Rigorosum bestanden am: 26. November 1924.

A. **Zscharn** (Dissertation, Breslau 1921) hat aus 4-Chlor-pyridin und Phenylhydrazin das Benzol-hydrazo-4-pyridin dargestellt und diesen Hydrazokörper zum Benzol-azo-4-pyridin oxydiert. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure lieferte dieser Azokörper, während eine vorübergehende Violettfärbung der Lösung auftrat, einen weißen Stoff, dessen Konstitution **W. Freigang** (Dissertation, Breslau 1923) dahin aufgeklärt hat, daß neben der Reduktion des Benzol-azo 4-pyridins durch den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs zum Hydrazokörper gleichzeitig Substitution des letzteren durch das frei werdende Chlor stattfindet, und so 4-Chlor-benzol-hydrazo-4-pyridin-hydrochlorid entsteht. Die Beantwortung der Frage, ob diese merkwürdige Reaktion auch noch stattfände, wenn in den Pyridinkern andere Gruppen eingeführt und dadurch sein Charakter wesentlich verändert würde, war zunächst das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Das bereits bekannte Benzol-azo 4-lutidin wurde durch Einwirken von 4-Chlor lutidin auf Phenylhydrazin und nachfolgende Oxydation dargestellt und auf sein Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure geprüft. Ich konnte feststellen, daß auch hier beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure unter vorübergehender Violettfärbung der Lösung ein weißer Stoff entsteht.

Auch hier erfolgt gleichzeitige Reduktion der Azogruppe und Chlorierung des Benzolkerns; es ist anzunehmen, daß das Chlor in diesem Falle ebenfalls in p-Stellung tritt. Der so entstandene Stoff, **4-Chlor-benzol-hydrazo-4-lutidin-hydrochlorid,** bildet farblose Prismen vom Sm. P. 272°.

Die freie Base, das **4-Chlor-benzol-hydrazo-4-lutidin,** farblose Nadeln vom Sm. P. 82°, reduziert saure Silbernitratlösung zu metallischem Silber und Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.

Bei längerem Liegen an feuchter Luft, schneller beim Kochen mit 2 n-Natronlauge unter Luftzutritt, wird die Base zum **4-Chlor-benzol-azo-4-lutidin** oxydiert — schwach rotgelb gefärbten, fächerartig angeordneten Nadeln vom Sm. P. 99/100°.

Es handelt sich dabei um eine „Autoxydation." Bei der Einwirkung von Salzsäure auf 4-Chlor-benzol-azo-4-lutidin erfolgt wiederum Reduktion zum Hydrazokörper und Substitution eines weiteren Benzolwasserstoffs durch Chlor und zwar jetzt in ortho-Stellung zur Hydrazogruppe. Es bildet sich in glatter Reaktion **2 · 4-Dichlor-benzol-hydrazo-4-lutidin-hydrochlorid,** kurze, breite, farblose Nadeln vom Sm. P. 243°.

Da nach den Versuchen von **W. Freigang** anzunehmen ist, daß das 2 . 4-Dichlor benzol-azo-4-lutidin sich bei dieser Reaktion nicht weiter chlorieren läßt, hätte ich hier die Untersuchungen über das Benzol-azo-4-lutidin abbrechen können;

doch wollte ich noch die Möglichkeit der Umlagerung des Phenyl-hydrazo-lutidins in die chinoide Form feststellen, da ich annahm, daß auf einer solchen Umlagerung die Violettfärbung des Stoffes bei seiner Behandlung mit Salzsäure beruhe.

Zur Klärung dieser Frage habe ich das Jodmethylat des **Phenyl-lutidyl-hydrazins** — schwach gelb gefärbte, nadelförmige Kristalle vom Sm. P. 228° — dargestellt nnd gezeigt, daß nach Zusatz einer größeren Menge Alkali eine intensive violette Färbung — ähnlich der Orangefärbung der Methide bei der gleichen Behandlung — auftritt, die der Farbe der Azokörper außerordentlich ähnlich ist, in Äther geht und beim Schütteln des letzteren mit Wasser wieder verschwindet.

Weitere Versuche dienten der Darstellung neuer Azokörper der Pyridinreihe, um an ihnen ihr Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure zu prüfen. Zunächst habe ich die 4-Phenyl-hydrazino-2-6-dimethyl-nikotinsäure nach der Vorschrift von **A. Michaelis** aus Chlor-lutidin-karbonsäureester und Phenylhydrazin dargestellt. Da ich Zweifel an ihrer Konstitution hatte, habe ich die Chlor-lutidin-karbonsäure mit Phenylhydrazin umgesetzt und denselben Stoff erhalten. Diesen konnte ich nach vielen, vergeblichen Versuchen mittelst verdünnter Salpetersäure zum Azokörper oxydieren, was bisher nicht gelungen war; so erhielt ich das Nitrat der **Benzol-azo-4-lutidinkarbonsäure,** rot gefärbte, quadratische Tafeln vom Sm. P. 98/99°.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Benzol-azo-4-lutidinkarbonsäure erfolgt ebenfalls Reduktion zum Hydrazokörper und Substitution eines Benzolwasserstoffes durch Chlor. Es bildet sich **4-Chlor-benzol-hydrazo-4-lutidinkarbonsäure-hydrochlorid,** farblose Nadeln vom **Sm. P. 293°.**

Als Nebenprodukt erhielt ich bei der Oxydation der 4-Phenyl-hydrazino-2-6-dimethyl-nikotinsäure zum Azokörper **Nitro-benzol-azo-4-lutidinkarbonsäure** — goldkäferfarbene Kristalle vom **Sm. P. über 300°.**

Meine letzten Versuche hatten die Synthese einiger bisher unbekannter, schwefelhaltiger Pyridinderivate zum Ziel.

Durch Erhitzen von Chlor-lutidin-karbonsäure-ester mit wäßrig alkoholischer Kaliumhydrosulfidlösung im Einschmelzrohre erhielt ich das **Kaliumsalz der Thio-lutidin-karbonsäure,** farblose Prismen vom **Sm. P. über 300°.**

Durch Salzsäure ließ sich daraus leicht die **Thio-lutidin-karbonsäure,** feine Nadeln vom **Sm. P. 235°,** sowie weiter durch Oxydation der letzteren mit Salpetersäure, die **Sulfo-lutidin-karbonsäure,** feine Nadeln **Sm. P. 215°** gewinnen!

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich Wilhelms-Universität zu Breslau.